

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060207

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl. C08L 29/04
C08J 5/18
C08K 3/00

(21)Application number : 08-221054 (71)Applicant : DAI ICHI KOGYO
SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 22.08.1996 (72)Inventor : NISHIGUCHI HIROSHI
WATANABE TOSHIO
KITADA AKIRA

(54) WATER-SOLUBLE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film suitable for a packaging material, etc., slight in change of physical properties to temperature/humidity, capable of suppressing greasiness followed by moisture absorption to the minimum and exceeding in low-temperature solubility, strength and handle, comprising a specific modified polyvinyl alcohol and prescribed fine powder. SOLUTION: This water-soluble film comprises (A) a modified polyvinyl alcohol such as one obtained by subjecting a polyvinyl alcohol having 2.0-40.0mol% modification ratio by an anionic group such as carboxyl group to Michael addition with a vinyl compound such as acrylonitrile or acrylamide and partially or completely hydrolyzing the resulting substance and (B) preferably 2.0-20wt.% (based on the component A) of fine powder such as clay which has $\leq 150\text{ nm}$ average particle diameter and is water-insoluble or slightly water-soluble. A water-soluble packing material is obtained from the water-soluble film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60207

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int. Cl. ⁶
C08L 29/04
C08J 5/18
C08K 3/00

識別記号
LGM
CEX

F I
C08L 29/04
C08J 5/18
C08K 3/00
LGM
CEX

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221054

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月22日

(71) 出願人 000003506
第一工業製薬株式会社
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地
(72) 発明者 西口 宏
滋賀県守山市播磨田町705-18
(72) 発明者 渡辺 敏雄
新潟県中頸城郡大潟町下小船津浜935-3
(72) 発明者 北田 明
滋賀県栗太郡栗東町縄386 グレーシィ栗
東A-1102
(74) 代理人 弁理士 蔦田 璋子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水溶性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低温溶解性に優れ、且つ温度・湿度に対して物性変化が小さく、アルカリ性物質の包装においても変質がなく、また吸湿に伴うべたつきを最小限度に抑え、包装材料としての強度を保有するPVA系水溶性フィルムを提供する。

【解決手段】 (A) アニオン性基による変性率2.0~40.0モル%の変性ポリビニルアルコールと(B) 平均粒径が150 μ m以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなるものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性ポリビニルアルコールと
(B) 平均粒径が150 μ m以下の不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなる水溶性フィルム。

【請求項2】 前記変性ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールにビニル化合物をマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項1に記載の水溶性フィルム。

【請求項3】 前記変性ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールにアクリロニトリルあるいはアクリルアミドをマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする、請求項1に記載の水溶性フィルム。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の水溶性フィルムからなる水溶性包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷水速溶型水溶性フィルム及び水溶性包装材料に関し、詳しくは、吸湿によるべたつきを改良した冷水速溶型のポリビニルアルコール系フィルム、及び該フィルムよりなる水溶性包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリビニルアルコール（以下PVAという）は、比較的容易にフィルム化でき、かつ強度にも優れていることより、水溶性フィルム及び洗剤等の包装など、水溶性を呈する包装材料として幅広く使用されている。

【0003】 これらに使用されるPVAとしては、水溶性、特に低温水溶性（低温可溶性）を呈する80～90%けん化物が一般的である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のPVAフィルムにおいては、上記した部分けん化物のPVAを原料としていても、低温での溶解性が不十分な場合があり、そのため低温での速溶性が求められる用途においては、必ずしも満足する性能が得られていない。

【0005】 また低温・低湿度下において、割れ等のフィルム破損が発生するという問題や、アルカリ性物質との接触でけん化反応が進行するため、冷水溶解性がより一層低下し、アルカリ性物質の包装には使用できないという問題があった。

【0006】 一方、出願人は先に、PVAにアニオン性基を導入した変性ポリビニルアルコール（以下「変性PVA」という）を用いた水溶性フィルムを提案しており（特願平7-179064号）、これは冷水速溶性が非常に優れており、またアルカリによる変質、低温・低湿度下におけるフィルム破損をも防止することができるも

のである。しかし、冷水速溶性を改善するため変性率を上げていくと、フィルムの吸湿性に起因するべたつきが大きくなるため、該変性PVAのフィルム及び包装材料の製造においては、湿度をコントロールしなければならないという問題がある。

【0007】 本発明の目的は、上記問題を解消したPVA系水溶性フィルム、すなわち低温溶解性に優れ、且つ温度・湿度に対して物性変化が小さく、アルカリ性物質の包装においても変質がなく、また吸湿に伴うべたつきを最小限度に抑え、包装材料としての強度を保有するPVA系水溶性フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点に鑑み、鋭意検討の結果、アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性PVAと、平均粒径が150 μ m以下の不溶もしくは難溶性の微粉末を含有してなるフィルムが、従来の水溶性のPVAフィルムを上回る冷水への速溶性を有し、且つ、温度・湿度に対しても物性の変化が小さく、低温・低湿度下でのフィルム破損、アルカリによる不溶化といった問題を解決するばかりでなく、吸湿してもべたつかず、良好な風合いが保たれることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち請求項1の水溶性フィルムは、

(A) アニオン性基による変性率が2.0～40.0モル%の変性ポリビニルアルコールと (B) 平均粒径が150 μ m以下の不溶もしくは難溶性の微粉末とを含有してなるものである。

【0010】 請求項2のものは、請求項1の水溶性フィルムにおいて、前記変性ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールにビニル化合物をマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールである。

【0011】 請求項3のものは、請求項1の水溶性フィルムにおいて、前記変性ポリビニルアルコールが、ポリビニルアルコールにアクリロニトリルあるいはアクリルアミドをマイケル付加したのち部分的あるいは完全に加水分解して得られる変性ポリビニルアルコールである。

【0012】 請求項4の水溶性包装材料は、請求項1～3のいずれか1項に記載の水溶性フィルムからなる。

【0013】

【発明の実施の形態】 まず本発明の水溶性フィルムを構成する(A)成分であるアニオン性基を有する変性PVAについて以下に詳述する。

【0014】 (A)成分の変性PVAのアニオン性基の種類としてはカルボキシル基、スルホン基、リン酸基等が挙げられるが、経済性、製造のしやすさの点でカルボキシル基、スルホン基が望ましい。

【0015】 本発明に用いられるカルボキシル基変性PVAとしては、例えば、酢酸ビニルとイタコン酸あるいはマレイン酸などを共重合したのちけん化して得られ

る、いわゆる共重合変性PVAや、PVAに直接カルボキシル基を導入して得られる、いわゆる後変性PVAなどが挙げられる。

【0016】後変性でPVAにカルボキシル基を導入する方法としては、PVAを無水マレイン酸などで片エステル化する方法、PVAにモノクロロ酢酸等を置換反応させる方法、アクリル酸などをPVAにマイケル付加反応させる方法、同じくアクリロニトリル、アクリルアミドなどをマイケル付加反応させたのち部分的あるいは完全に加水分解させる方法などがある。このうち反応率が10高く、且つ高変性率のものが得られるという点で、アクリロニトリルあるいはアクリルアミドをマイケル付加させたのち加水分解する方法が望ましい。

【0017】一方、PVAにスルホン基を導入する方法としては、例えば、酢酸ビニルとビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（以下、AMPSという）などを共重合したのちけん化する方法、ビニルスルホン酸もしくはその塩、AMPSもしくはその塩などをPVAにマイケル付加させる方法などがある。このうち、反応率が高く、高変性のものが得られるという点で、AMPSもしくはその塩を20PVAにマイケル付加させる方法が望ましい。

【0018】上記AMPSの塩としては、Na塩、K塩等が挙げられる。

【0019】当然のことながら、アニオン変性PVAの製造においては、上記アニオン化剤並びに変性法を2種以上併用してもよい。

【0020】アニオン性基による変性率は、2.0~40.0モル%が好ましく、4.0~30モル%がより好ましい。2.0モル%未満であると冷水への速溶性が低下するとともに、低温・低湿度下におけるフィルム破損を招く恐れがある。一方、40.0モル%を超えるものは、製造が困難である。30

【0021】本発明で用いられる上記アニオン変性PVAの重合度は特に限定されないが、200~8,000が好ましく、300~4,000がより好ましい。重合度が200未満であると十分なフィルム強度が得られない。一方、重合度が8,000を超えると冷水への速溶性が低下するばかりでなく、水溶液粘度が高くなるため、高濃度に溶解できず、生産性が低下するといった問題が生じる。40

【0022】次に(B)成分の水不溶もしくは難溶性の微粉末について詳述する。

【0023】本発明に用いる水不溶もしくは難溶性の微粉末の平均粒径は150 μ m以下であり、好ましくは50 μ m以下である。

【0024】平均粒径が150 μ mを超えると、フィルムのべたつきを防止するのに要する添加量が多くなり、その結果、風合いが損なわれ、フィルム強度も低下す50

る。

【0025】本発明に用いる水不溶もしくは難溶性の微粉末の種類としては、クレー、カオリン、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、サチンホワイト、タルク、ケイ酸塩、パルプ、セルロースなどが挙げられ、これらは必要に応じて単独で用いることも二種以上併用することもできる。

【0026】これらの微粉末はすべて、吸湿に伴うべたつきを防止し、かつフィルム物性への影響を最小限に抑えるものであるが、この点で特に優れているのがパルプ、セルロース、炭酸カルシウム、クレー、カオリンである。

【0027】これら微粉末の添加量としては、(A)成分の変性PVAに対し、0.5~40重量%が好ましく、2.0~20%がより好ましい。0.5重量%未満であると本発明の効果である吸湿に伴うべたつき防止が十分でない。一方、40重量%を超えると、包装材料として適したフィルム物性を得るのが困難になる。

【0028】このようにして得られた変性PVA系組成物のフィルム化に際しては、特に製法は制限されず、従来公知のPVAフィルムの製法を準用することができる。

【0029】例えば、これら変性PVA系組成物の水溶液（微粉末は懸濁分散している）を調製したのち、PET等のプラスチックフィルム、離型紙またはベルト若しくはドラム上にキャストし、乾燥するキャストイング法が一般的である。

【0030】本発明のフィルムの厚みは、使用の目的に応じ任意に設定することができるが、いずれのフィルム化方法においても最終的に得られるフィルムの厚みは機械強度、水速溶性の点で10~100 μ mが好ましく、10~70 μ mがより好ましい。

【0031】本発明のフィルムには、柔軟性を付与するため、必要に応じ可塑剤を用いることができる。これらに使用される可塑剤としては、通常のPVAフィルムに使用される可塑剤を使用することができ、特にエチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、低分子量ポリエチレングリコール（分子量：600以下）が良好である。また本発明の趣旨を損なわない範囲内で、着色剤、離型剤等を配合または塗布することができる。更にブロッキング防止や美観の向上の目的で、エンボス等の凹凸加工をフィルムに施してもよい。

【0032】上記のようにして得られる本発明の水溶性PVA系フィルムは、冷水でも優れた速溶性を有し、かつアルカリ性物質等の包装においても変質せず、更に包装材料としての強度を併せ持つ素材である。従って農業等の包装材料として非常に優れた性能を有している。

【0033】なお、本発明でいう冷水速溶性とは、水温10℃以下において示されるフィルムの高速溶解性をいう。本発明のフィルムは、従来使用されている水溶性フ

イルムの用途である水転写フィルムや各種単位包装材料として好適に用いられるが、さらに、従来の水溶性フィルムでは使用に制限のあった、低水温での速溶性を要する包装材料として使用することも可能である。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、文中、部または%とあるものについては、特に断りのない限り重量基準である。

【0035】1. (A) 成分の製造

製造例1

酢酸ビニル75部、メタノール500部、イタコン酸4.85部、NaOH1.10部、アゾビスイソブチロニトリル0.3部をセパラブルフラスコに仕込み、70℃で9時間重合した。この時の重合率は81%であった。未反応の酢酸ビニルを除去したのち、理論量の1/10のNaOHを加え、40℃で5時間けん化した。得られたカルボキシル変性PVAの重合度は1,200、けん化度は96.3モル%であった。また、NMRで分析したところ、カルボキシル変性率は3.3モル%であった。

【0036】製造例2

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度500、けん化度88.2モル%）490部、30%-NaOH200部、50%-アクリルアミド水溶液420部、イソプロピルアルコール200部を加え、60℃で8時間攪拌した。次いで50%-NaOH50部を加え、70℃で1時間加水分解を行った。得られた粉末をメタノールで精製したのち乾燥し、白色粉末を得た。このものをNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は12.2モル%、アミド変性率は8.9モル%であった。

【0037】製造例3

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度2,500、けん化度98.8モル%）440部、30%-NaOH水溶液200部、及び50%-アクリルアミド水溶液484部を加え、60℃で8時間攪拌した。次いで

50%-NaOH100部を加え、90℃で1時間加水分解を行った。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は29.3モル%であった。

【0038】製造例4

50%-アクリルアミド水溶液484部の代わりに、アクリロニトリル250部を用いた以外は、すべて製造例3と同様の操作を行った。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は37.6モル%であった。

10 【0039】製造例5

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度1,700、けん化度98.5モル%）440部、50%-NaOH水溶液280部、及び50%-AMPS水溶液828部を加え、80℃で7時間攪拌した。得られた粉末をNMRで分析したところ、スルホン基変性率は14.3モル%であった。

【0040】製造例6

4リットル容の横形ブレンダーにPVA（重合度5,000、けん化度98.2モル%）440部、30%-NaOH水溶液70部、及び50%-アクリルアミド水溶液284部を加え、60℃で4時間攪拌した。次いで50%-NaOH125部を加え、70℃で1時間加水分解を行った。

【0041】次いで、50%-AMPSナトリウム塩水溶液460部を加え、80℃で4時間攪拌した。得られた粉末をNMRで分析したところ、カルボキシル変性率は17.3モル%、スルホン基変性率は6.5モル%であった。

【0042】2. フィルムの調製

30 実施例1～6、比較例1、2

上記により得られた製造例1～6の変性PVA（(A)成分）及び比較のための未変性PVAと、微粉末（(B)成分）を表1に示した割合で配合し、下記の方法により8種の試験用フィルムを調製した。

【0043】

【表1】

	変性PVAの種類	(B) 成分		
		種類	平均粒径	添加量 ¹⁾
実施例 1	製造例1の変性PVA	パルプ	21	5
実施例 2	製造例2の変性PVA	カオリン	43	10
実施例 3	製造例3の変性PVA	炭酸カルシウム	3	10
実施例 4	製造例4の変性PVA	炭酸カルシウム	10	35
実施例 5	製造例5の変性PVA	クレー	13	20
実施例 6	製造例6の変性PVA	セルロース	7	15
比較例 1	製造例5の変性PVA	—	—	—
比較例 2	未変性PVA ²⁾	炭酸カルシウム	3	10

1) 対変性PVA重量%

2) 重合度1700、けん化度 88.2 モル%

【0044】〔フィルムの調製〕まず、(B)成分の微粉末を水に懸濁分散させたのち、(A)成分の変性PVAと、これら(A)(B)両成分の重量の和(ただし、固型分)に対し3%のグリセリンを加え、溶解した。なお、この時の溶液粘度は15000~25000mPa・s(BH型粘度計、20rpm、25℃)となるよう調整した。次いでこれらをPETフィルム上にキャストし、24時間放置後、更に100℃で1時間乾燥し、厚さ40μmの試験用フィルムを調製した。

【0045】3. フィルムの評価
得られたフィルムについて、下記の方法で性能試験を実施した。結果を表2に記載した。

【0046】〔水に対する溶解速度〕試験フィルムを1cm×1cmに切断し、水性マジックで+の印をつけた。1リットルビーカーに10℃の水500ccを予め用意し、その静止水面中に前記フィルムを落下させ、+の印が完全に消えるまでの時間を測定した。フィルムが丸まったり、ビーカー側面に付着したりした場合は再度測定した。なお、結果は3回の平均値を、「秒」で表示した。更に上記とまったく同様にして5℃の水温でも評価した。

【0047】〔機械強度〕試験フィルムを20℃、65

%RHの条件下に72時間保持し、JIS K7127に準じて引張強度(TB: kg/cm²)および伸び率(EB: %)を測定し、またJIS K7128に準じて引裂強度(TR: kg/cm)を測定した。

【0048】〔耐アルカリ性試験〕試験フィルムを1cm×1cmに切断してシャーレに置き、フィルム上にNa₂CO₃を載せて当該フィルムをNa₂CO₃によって覆い隠し、40℃のオープン内に1ヶ月放置後、上記した水に対する溶解速度を測定した。なお300秒で溶解しないものは不溶とした。

【0049】〔触感(風合い)〕25℃、RH80%の条件下でフィルムを5時間放置した後の触感を手ざわりで以下の基準に従い判定した。

【0050】○: 良好 △: 少しべたつく

×: べたつきが大きい

〔フィルム破損〕0℃、RH20%の条件下で48時間放置したフィルムを折り曲げ、フィルム割れの有無を評価した。

【0051】〔総合評価〕上記性能試験結果を総合的に判断し、5段階で評価した。

【0052】(良い) 5→4→3→2→1 (悪い)

〔表2〕

		水溶解速度/秒		機 械 強 度			耐アルカリ 試験/10℃ (秒)	触 感	フイルム 破 損	総合 評価
		10℃	5℃	TB(kg/cm ²)	EB(%)	TR(kg/cm)				
実 施 例	1	40	59	339	100	34	45	○	無	4
	2	33	45	365	100	39	33	○	無	5
	3	25	33	346	100	39	24	○	無	5
	4	22	35	395	95	43	22	○	無	5
	5	15	23	290	140	27	12	○	無	4
	6	48	64	345	120	35	59	○	無	4
比 較 例	1	17	24	310	100	25	22	×	無	3
	2	140	110	390	90	46	不 溶	○	有	1

【0053】

〔発明の効果〕本発明のPVA系フィルムは優れた冷水速溶性、耐アルカリ性等を有するアニオン変性PVAと平均粒径が150μm以下の水不溶もしくは難溶性の微粉末を含有してなり、水溶性フィルムとして優れた性能を具備する。

【0054】すなわち請求項1~3に記載の本発明の水溶性フィルムは、

1. 冷水に対しても速やかに溶解する、
2. アルカリ等の薬品類と接触しても変質しにくい、
3. 温度・湿度に対して安定で、物性変化が少ない。例

えば、低温・低湿度下(0℃、20%)におけるフィルム割れ等を防止することができる、

4. フィルムや包装材料としての機械的強度が優れている、

5. 高湿度下において吸湿してもべたつかず、良好な触感が保たれる等の特長を有している。

【0055】従って、本発明の水溶性フィルムからなる請求項4の水溶性包装材料は、上記各特長を具備し、例えば農業包装材料等に用いた場合には、噴霧器のノズルの詰まりを防止することができるとともに、薬品による、あるいは温度・湿度条件が劣悪な環境における品質劣化を抑制することができる。